УДК 539.182

МЕТОДИКА РАСЧЕТА АМПЛИТУД И ВЕРОЯТНОСТЕЙ ПЕРЕХОДОВ В АТОМАХ С УЧЕТОМ КОРРЕЛЯЦИЙ В РАМКАХ МНОГОЧАСТИЧНОЙ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

В.А. Килин

Томский политехнический университет
E-mail: vak@tpu.ru

Изложен единый методологический подход к теоретическому расчету спектральных характеристик многоэлектронных атомов с учетом корреляционных взаимодействий, основанный на применении нестационарной многочастичной теории возмущений в представлении вторичного квантования и квантовой теории углового момента.

Введение

Совершенствование инструментальной базы и методик спектроскопических экспериментов, происшедшее в последние десятилетия, не только существенно повысило точность и достоверность получаемых результатов, но и позволило проводить качественно новые наблюдения. К последним можно отнести эксперименты, в которых продукты некоторой реакции – ионы, излучаемые электроны или фотоны – регистрируются одновременно. Синхронное излучение атомом нескольких частиц – электронов, фотонов – является, как правило, следствием многоэлектронных процессов, описание которых выходит за рамки одноэлектронных приближений. В таких переходах несколько атомных электронов меняют свои состояния одновременно. Таким образом, при расчете спектроскопических параметров (вероятностей, сечений, энергий) многоэлектронных переходов приходится иметь дело с довольно сложными электронными конфигурациями начального и конечного состояний. Возможны также и многоэлектронные процессы, где излучается лишь единичный фотон или электрон. Обычно, вероятность тех и других процессов довольно мала. Поэтому получение достоверных экспериментальных результатов требует долговременного наблюдения и использования интенсивных пучков возбуждающих частиц, а интерпретация зачастую слабых спектральных линий весьма затруднена.

До начала 1960 гг. приближение Хартри-Фока (ХФ) в той или иной модификации – наилучшее из одночастичных – давало вполне удовлетворительное согласие с имеющимися к тому времени экспериментальными данными. Интерпретация современных экспериментов высокого разрешения потребовало выхода за рамки приближения ХФ. Например, измеренные сечения фотоионизации субвалентных оболочек атомов благородных газов имеют выраженную резонансную структуру, особенно в области их порога ионизации, а не "гладкий" вид, как полагалось ранее и следовало из ХФ расчетов; обнаружены новые линии в электронных и радиационных спектрах, интерпретация которых возможна лишь при учете многоэлектронных эффектов [напр., 1–4]; и пр. В ряде случаев выявлены довольно значительные расхождения между экспериментальными данными и теоретическими результатами, например, между экспериментальными и теоретическими сечениями двойной фотоионизации внешних оболочек неона, а теоретические сечения разных авторов значительно различаются (см. [5] и ссылки в ней). Поэтому усовершенствование теоретического описания и методик расчета физических характеристик многоэлектронных процессов в атомах является актуальной задачей.

В настоящей работе представлено описание методологического подхода к теоретическому расчету спектральных характеристик многоэлектронных атомов с учетом корреляционных взаимодействий, основанное на применении нестационарной многочастичной теории возмущений (ТВ) в представлении вторичного квантования и квантовой теории углового момента. Методология отработана в процессе длительной работы автора в области исследования нетривиальных многоэлектронных переходов, приводящих к появлению новых линий и структур в атомных спектрах. К таким переходам, в частности, относятся сдвоенные, или трехэлектронные Оже-переходы [6], двойные Оже-переходы

[7, 8], сателлитные корреляционные Оже-переходы [9], двойная автоионизация [10], автоионизация двукратно возбужденных состояний [11], корреляционные радиационные переходы [12], трехэлектронные радиационные переходы [13], двойная фотоионизация [5, 14, 15], тройная фотоионизация [16].

1. Построение амплитуд переходов в рамках теории возмущений

Достоинствами метода нестационарной многочастичной ТВ, на основе которого разработан применяемый в настоящей работе методологический подход, являются исключение в явном виде волновой функции (ВФ) всей многоэлектронной системы из расчета амплитуд и энергий переходов, а также возможность графического представления конкретного физического процесса совокупностью фейнмановских диаграмм. Каждой диаграмме по установленным правилам [16] ставится в соответствие аналитическое выражение, содержащее только матричные элементы операторов по одноэлектронным ВФ. Сама диаграмма наглядно трактуется как последовательность протекающих во времени элементарных физических процессов взаимодействия электронов и вакансий между собой и/или с внешним полем, что способствует более глубокому пониманию физики многоэлектронного процесса. Графическое представление также облегчает выделение из всей совокупности и суммирование определенных структурных классов диаграмм всех порядков ТВ.

В первом порядке ТВ по межэлектронному взаимодействию $\widehat{V}=\frac{1}{2}\sum_{i,j} r_{ij}^{-1}$ вероятность *безызлучательного* перехода между начальным Φ_i и конечным Φ_f состоянием с энергиями E_i и E_f определяется выражением

$$\Gamma_{i,fq}=2\pi\left|\left\langle \Phi_f \left| \widehat{V} \right| \Phi_i \right\rangle\right|^2 \delta(E_i-E_f),$$

(в работе используется атомная система единиц, $h=m=e=1$, если не оговорено иначе). При использовании приближения ХФ в качестве нулевого, возмущение $\hat{V}$, называемое еще остаточным, равно разности точного $\hat{H}$ и хартри-фоковского $\hat{H}^{HF}$ гамильтонианов атома, $\hat{V}=\hat{H}-\hat{H}^{HF}$.

Оператором возмущения в радиационных переходах служит взаимодействие атома с внешним электромагнитным полем, задаваемым векторным потенциалом $\vec{A}(\vec{r},t)=\sum_{k,\omega}\vec{e}_{\vec{k}}(c_{k\omega}e^{i(\omega t-\vec{k}\vec{r})}+c_{k\omega}^{*}e^{i(\omega t-\vec{k}\vec{r})})$, где ω – частота, $\vec{k}$ – волновой вектор фотона и $\vec{e}_{\vec{k}}$ – вектор поляризации. Коэффициенты $c_{k\omega}$ определяют спектральное разложение электромагнитной волны. Для полей малой интенсивности вероятность поглощения двух фотонов пренебрежимо мала, и в первом порядке ТВ гамильтониан взаимодействия N-электронного атома с поперечным $(\vec{e}_{\vec{k}},\vec{k}=0)$ электромагнитным полем имеет вид $\widehat{H}_{\mathrm{int}}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,...,\vec{r}_N,t)=-\frac{1}{c}\sum_{n}^{N}\vec{A}_k(\vec{r}_n,t)\widehat{\vec{p}}_n$. Тогда в длинноволновом приближении сечение ФИ основного состояния атома равно

$$\sigma^{\nabla,r}(\omega)=\frac{4\pi^2}{\omega c}\int\left|M_{i,f}^{\nabla,r}\right|^2\delta(E_f-E_i-\omega)ds_f .$$

Здесь s_f характеризует состояние одного или нескольких фотоэлектронов и иона-остатка, $M_{i,f}^{\nabla}=\left\langle\Phi_f\left|(\hat{e}\widehat{\vec{p}})\right|\Phi_i\right\rangle$ – амплитуда ФИ в форме "скорости", а $M_{i,f}^{r}=\left\langle\Phi_f\left|(\hat{e}\vec{r})\right|\Phi_{in}\right\rangle$ – в форме "длины". Формы равнозначны, если в расчете используются точные ВФ. Для приближенных ВФ равенство обычно не имеет места, а соответствующая разность может служить критерием справедливости используемых приближений. Возмущением для расчета поправок к ВФ и энергиям состояний по-прежнему является $\widehat{V}=\widehat{H}-\widehat{H}^{HF}$.

Покажем общую методику построения строгих выражений для амплитуд переходов на примере безызлучательного сдвоенного Оже-перехода (СО-перехода) $i_1i_2\rightarrow f_1f_2f_3+q$ между начальным состоянием Φ_i с двумя вакансиями i_1 и i_2 и конечным состоянием Φ_{fq} с тремя вакансиями f_1, f_2, f_3 и электроном q в непрерывном спектре (рис. 1). Обозначим энергии этих состояний E_i и E_{fq}, соответственно.

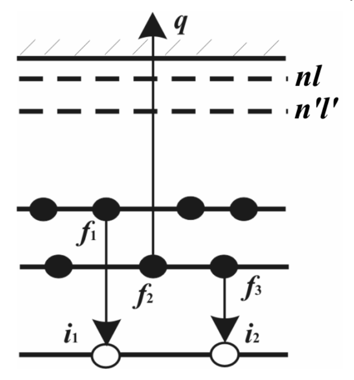


Рис. 1. *Схематическое изображение сдвоенного Оже-перехода*

В представлении вторичного квантования оператор возмущения и невозмущенные ВФ $\Phi_i^{(0)}$ и $\Phi_{fq}^{(0)}$ имеют вид

$$\widehat{V}=\widehat{H}-\widehat{H}^{HF}=\frac{1}{2}\sum_{klmn}\left\langle kl\left|u\right|nm\right\rangle a_k^+a_l^+a_ma_n, \qquad (1)$$

$$\Phi_i^{(0)}=N_i\,a_{i_1}a_{i_2}\Phi_0,\quad \Phi_{fq}^{(0)}=N_{fq}\,a_{f_1}a_{f_2}a_{f_3}a_q^+\Phi_0,$$

где N_i, N_{fq} – нормировочные множители, a и a^+ – операторы рождения дырок и электронов, соответственно, а Φ_0 – вакуумная ВФ, в качестве которой удобно выбрать ВФ основного состояния атома в приближении ХФ, $\widehat{H}_{HF}|\Phi_0\rangle=E_0|\Phi_0\rangle$.

Нестационарная ТВ использует представление взаимодействия, $\Psi=e^{iH_0t}\Phi$, $\widehat{V}(t)=e^{iH_0t}\widehat{V}e^{-iH_0t}$, где вводится оператор эволюции [17, 18]

$$\widehat{U}(t,t_0)=1+\sum_{n=1}^{\infty}\widehat{U}^{(n)}(t,t_0),$$

$$\widehat{U}^{(n)}(t,t_0)=\frac{(-i)^n}{n!}\times$$

$$\times\int_{t_0}^{t}dt_n\int_{t_0}^{t}dt_{n-1}\ldots\int_{t_0}^{t}dt_1\widehat{T}\,\{\widehat{V}_\alpha(t_1)\widehat{V}_\alpha(t_2)\ldots\widehat{V}_\alpha(t_n)\},\quad(2)$$

переводящий при адиабатическом включении возмущения ($\widehat{V}_\alpha(t)=\widehat{V}(t)e^{-\alpha|t|}$, $\alpha\to+0$) невозмущенную ВФ $\Phi^{(0)}=\Psi(t_0)$ некоторого стационарного состояния в точную ВФ $\Phi(t)$ того же стационарного состояния к моменту времени t, $\Psi(t)=\lim_{\alpha\to0}\widehat{U}(t,t_0)|\Psi(t_0)\rangle$. Здесь $\widehat{T}$ – оператор хронологического упорядочения Дайсона, n – порядок возмущения. Это приводит к амплитуде СО-перехода

$$M=\lim_{\alpha\to0}\left\langle\widehat{U}(t,t_0)\,\Phi_{fq}^{(0)}(t_0)\right|\widehat{V}\left|\widehat{U}(t,t_0)\,\Phi_i^{(0)}(t_0)\right\rangle\Big|_{t=0}.\quad(3)$$

В нулевом по взаимодействию $\widehat{V}$ порядке ТВ (т.е. при $\widehat{U}=\widehat{U}^{(0)}=1$) амплитуда (3) перехода $i_1i_2\to f_1f_2f_3+q$ очевидно равна нулю, т.к. $\widehat{V}$ – есть сумма двухчастичных операторов, а начальная и конечная невозмущенные ВФ $\Phi_i^{(0)}$ и $\Phi_{fq}^{(0)}$ отличаются более чем двумя одноэлектронными состояниями.

В первом порядке ТВ $\widehat{U}=1+U^{(1)}$, и амплитуда (3) уже отлична от нуля

$$M^{(1)}=\frac{-i}{4}N_i\,N_{fq}\sum_{klmn}\sum_{k_1l_1m_1n_1}\langle kl|u|mn\rangle\langle k_1l_1|u|m_1n_1\rangle\times$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}\langle\Phi_0|T\begin{Bmatrix}a_{f_1}^+a_{f_2}^+a_{f_3}^+a_q a_k^+(t)a_l^+(t)\times\\ \times a_n(t)a_m(t)a_{k_1}^+a_{l_1}^+a_{n_1}a_{m_1}a_{i_1}a_{i_2}\end{Bmatrix}|\Phi_0\rangle_{связн.}\,dt.$$

Используя известную технику вычисления T-произведений [17, 18], нетрудно получить, что амплитуда перехода $i_1i_2\to f_1f_2f_3+q$ равна сумме девяти парциальных слагаемых

$$M_1^{(1)}=\sum_k\langle kq|\hat{u}|f_2f_3\rangle\langle i_1i_2|\hat{u}|f_1k\rangle E_{kqf_2f_3}^{-1},$$

$$M_2^{(1)}=\sum_k\langle kq|\hat{u}|f_3f_1\rangle\langle i_1i_2|\hat{u}|f_2k\rangle E_{kqf_3f_1}^{-1},$$

$$M_3^{(1)}=\sum_k\langle kq|\hat{u}|f_1f_2\rangle\langle i_1i_2|\hat{u}|f_3k\rangle E_{kqf_1f_2}^{-1},$$

$$M_4^{(1)}=\sum_k\langle ki_1|\hat{u}|f_2f_3\rangle\langle i_2q|\hat{u}|f_1k\rangle E_{kqf_2f_3}^{-1},$$

$$M_5^{(1)}=\sum_k\langle ki_1|\hat{u}|f_3f_1\rangle\langle i_2q|\hat{u}|f_2k\rangle E_{kqf_3f_1}^{-1},\quad(4)$$

$$M_6^{(1)}=\sum_k\langle ki_1|\hat{u}|f_1f_2\rangle\langle i_2q|\hat{u}|f_3k\rangle E_{kqf_1f_2}^{-1},$$

$$M_7^{(1)}=\sum_k\langle ki_2|\hat{u}|f_2f_3\rangle\langle qi_1|\hat{u}|f_1k\rangle E_{kqf_2f_3}^{-1},$$

$$M_8^{(1)}=\sum_k\langle ki_2|\hat{u}|f_3f_1\rangle\langle qi_1|\hat{u}|f_2k\rangle E_{kqf_3f_1}^{-1},$$

$$M_9^{(1)}=\sum_k\langle ki_2|\hat{u}|f_1f_2\rangle\langle qi_1|\hat{u}|f_3k\rangle E_{kqf_1f_2}^{-1}.$$

Здесь $E_{klmn}=\varepsilon_k+\varepsilon_l+\varepsilon_m+\varepsilon_n$, ε – одноэлектронные ХФ энергии, а $\langle kl|\hat{u}|mn\rangle=\langle kl|r_{12}^{-1}|mn\rangle-\langle kl|r_{12}^{-1}|nm\rangle$ – есть разность прямого и обменного кулоновских интегралов. Суммирование по k в $M_n^{(1)}$ включает все дырочные ($k\le F$, F – уровень Ферми) и частичные состояния, а также интегрирование по состояниям $k>F$ непрерывного спектра. Если энергетические знаменатели E_{klmn} амплитуд обращаются в нуль при некоторых промежуточных состояниях $k=k_0>F$, интегрирование выполняется по формуле

$$\int\frac{f(x)dx}{x-x_0\pm i\delta}=P\int\frac{f(x)dx}{x-x_0}\mp i\pi f(x_0),$$

где P означает интеграл в смысле главного значения, а добавка $\pm i\delta$ определяет правило обхода полюса. Таким образом, амплитуда корреляционного перехода является, вообще говоря, комплексной величиной. Соответствующие парциальным амплитудам (4) фейнмановские диаграммы представлены на рис. 2. Заметим, что каждая диаграмма подразумевает, наряду с представленной, соответствующие обменные по каждому кулоновскому взаимодействию, а благодаря использованию ХФ базиса, исключаются диаграммы с мгновенными петлями.

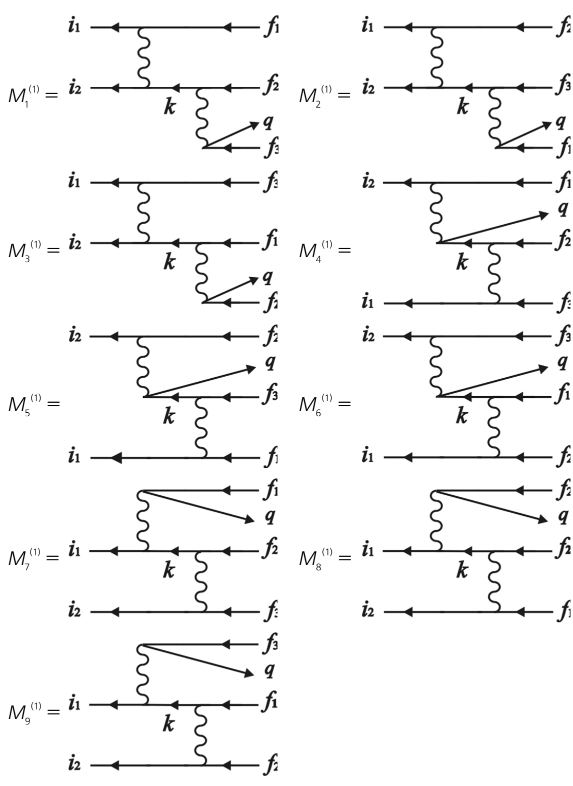


Рис. 2. *Фейнмановские диаграммы для перехода $i_1i_2\to f_1f_2f_3+q$. Прямые линии со стрелкой влево (вправо) соответствуют распространению дырок (частиц), волнистые линии – кулоновскому взаимодействию, время возрастает слева направо*

Во втором и выше порядках ТВ возникают диаграммы более сложной структуры. Их точный учет весьма затруднителен, поскольку, во-первых, количество диаграмм возрастает как $p!$ (p – число взаимодействий в диаграмме данного порядка). Во-вто-

рых, пропорционально p растет кратность суммирования (интегрирования) по промежуточным состояниям. Поэтому практически сложно рассчитать вклады высших порядков уже при $p \geq 3$, если их учет – не есть решение некоторого уравнения.

В ряде случаев удается учесть определенную последовательность диаграмм высших порядков выбором поля, в котором рассчитываются одноэлектронные ВФ, а также введением поправок в энергетические знаменатели амплитуд [16].

2. Расчет амплитуд переходов между состояниями определенного терма

В приближении центрального поля ВФ состояний многоэлектронных атомов и ионов, наряду с указанием электронной конфигурации, определяемой перечислением индивидуальных квантовых чисел всех дырок и электронов, классифицируются по характеру преобразований при поворотах системы координат. Таким образом, полное описание состояния включает значение полного момента количества движения J и его проекцию J_z на выбранное направление. В приближении LS-связи, где спин-орбитальное взаимодействие считается малым по сравнению с электростатическим, сохраняются отдельно полный орбитальный L и спиновый S моменты и их проекции M_L и M_S. Свойства операторов рождения $a^+ \equiv a^+_{mln\mu}$ и уничтожения $a \equiv (-1)^{l-m+1/2-\mu} a_{nl\text{-}m-\mu}$, как неприводимых двойных тензоров [15] ранга $s=1/2$ по отношению к спину и ранга l – к орбитальному моменту электрона, определяется их коммутационными соотношениями

$$[\hat{L}_\pm, a^+_{nlm\mu}] = \{l(l+1) - m(m \pm 1)\}^{\frac{1}{2}} \, a^+_{nlm\pm 1\mu},$$

$$[\hat{L}_0, a^+_{nlm\mu}] = m a^+_{nlm\mu},$$

$$[\hat{S}_\pm, a^+_{nlm\mu}] = \{s(s+1) - \mu(\mu \pm 1)\}^{\frac{1}{2}} \, a^+_{nlm\mu\pm 1},$$

$$[\hat{S}_0, a^+_{nlm\mu}] = \mu a^+_{nlm\mu},$$

с циклическими компонентами операторов полного углового $\widehat{L} = \sum_{mn} \langle m|\widehat{L}|n\rangle a^+_m a_n$ и спинового $\widehat{S} = \sum_{mn} \langle m|\widehat{S}|n\rangle a^+_m a_n$ моментов. Это позволяет при построении полных ВФ (1) состояний определенного терма и вычислении амплитуд переходов в приближении LS-связи заменить операторы a и a^+ на соответствующие неприводимые двойные тензоры, а их произведения – на тензорные произведения [19]

$$\left[a^{l_1 s_1}_{n_1} \otimes a^{l_2 s_2}_{n_2}\right]^{LS} = \sum_{m_1 m_2 \mu_1 \mu_2} C^{LM_L}_{l_1 m_1 l_2 m_2} C^{SM_S}_{s_1 \mu_1 s_2 \mu_2} a_{n_1 l_1 s_1 m_1 \mu_1} a_{n_2 l_2 s_2 m_2 \mu_2},$$

где $C^{LM_L}_{l_1 m_1 l_2 m_2}$ – коэффициенты Клебша-Гордона, а суммирование проводится по проекциям орбитальных и спиновых моментов пары частиц, связанных в терм LSM_LM_S.

Таким образом, возмущенные ВФ (2) определенного терма LS приобретают вид:

$$\Psi_i = N_i \, \widehat{U}(t,-\infty)\left[a^{l_{i1} 1/2}_{n_{i1}} \otimes a^{l_{i2} 1/2}_{n_{i2}}\right]^{LS} |\Phi_0\rangle,$$

$$\Psi_{fq} = N_{fq} \, \widehat{U}(t,+\infty) \times$$

$$\times \left[\left[\left[a^{l_{f1} 1/2}_{n_{f1}} \otimes a^{l_{f2} 1/2}_{n_{f2}}\right]^{L_1 S_1} \otimes a^{l_{f3} 1/2}_{n_{f3}}\right]^{L_2 S_2} \otimes (a^+)^{l_{f3} 1/2}_{n_{f3}}\right]^{L'S'} |\Phi_0\rangle.$$

При этом ВФ Φ_{fq} конечного состояния характеризуется дополнительными квантовыми числами промежуточных термов L_1S_1 и L_2S_2. Если электронная конфигурация содержит эквивалентные электроны или дырки, необходимо ввести соответствующие генеалогические коэффициенты и другие необходимые квантовые числа [20].

Получение окончательного выражения для амплитуды перехода сводится к вычислению тензорных произведений и суммированию (усреднению) по проекциям орбитальных и спиновых моментов конечного (начального) состояния. Процедура аналитического и численного расчета угловых множителей автоматизирована и описана в [21].

Таким образом, парциальные амплитуды перехода факторизуются на радиальные интегралы и и угловые множители, зависящие от орбитальных и спиновых квантовых чисел, и приобретают вид

$$M^{(1)}_1 = [L_1][L_2] \sum_{n_k} \sum_{l_1 l_2 l_k} (-1)^{L+L_1+l_{i1}+l_{f3}+l_2} \times$$

$$\times \begin{Bmatrix} L & l_{f1} & l_k \\ l_1 & l_{i2} & l_{i1} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & L_1 & l_2 \\ l_{f3} & l_q & L_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & L_1 & l_2 \\ l_{f2} & l_k & l_{f1} \end{Bmatrix} \times$$

$$\times \delta_{LL'} \delta_{M_L M_{L'}} \, (V^{(l_2)}_{kqf_2f_3} [A \cdot V^{(l_1)}_{l_1 l_2 f_1 k} + (-1)^{-S} B \cdot W^{(l_1)}_{l_1 l_2 f_1 k}] +$$

$$+ W^{(l_2)}_{kqf_2f_3} [(-1)^{-S} A \cdot V^{(l_1)}_{l_1 l_2 f_1 k} + B \cdot W^{(l_1)}_{l_1 l_2 f_1 k}]) E^{-1}_{kqf_2f_3};$$

$$M^{(1)}_2 = [L_1][L_2] \sum_{n_k} \sum_{l_1 l_2 l_k} (-1)^{L+l_{i2}+l_q+l_2} \times$$

$$\times \begin{Bmatrix} L & l_{f2} & l_k \\ l_1 & l_{i2} & l_{i1} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & l_{f2} & l_k \\ L_2 & L_1 & l_{f3} \\ l_q & l_{f1} & l_2 \end{Bmatrix} \delta_{LL'} \delta_{M_L M_{L'}} \times$$

$$\times ((-1)^{-S} V^{(l_2)}_{kqf_3f_1} [(-1)^{-S_1} B \cdot V^{(l_1)}_{i_1 i_2 f_2 k} + A \cdot W^{(l_1)}_{i_1 i_2 f_2 k}] +$$

$$+ W^{(l_2)}_{kqf_3f_1} [(-1)^{-S_1} B \cdot V^{(l_1)}_{i_1 i_2 f_2 k} + A \cdot W^{(l_1)}_{i_1 i_2 f_2 k}]) E^{-1}_{kqf_3f_1};$$

$$M^{(1)}_3 = [L_1][L_2] \sum_{n_k} \sum_{l_1 l_2 l_k} (-1)^{L_2+l_{i2}+l_{f2}+l_q} \times$$

$$\times \begin{Bmatrix} L & l_{f3} & l_k \\ l_1 & l_{i2} & l_{i1} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_q & l_k & L_1 \\ l_{f3} & L_2 & L \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_q & l_k & L_1 \\ l_{f1} & l_{f2} & l_2 \end{Bmatrix} \times$$

$$\times \delta_{LL'} \delta_{M_L M_{L'}} \, B(V^{(l_2)}_{kqf_1f_2} [V^{(l_1)}_{i_1 i_2 f_3 k} + (-1)^{-S_1} W^{(l_1)}_{i_1 i_2 f_3 k}] +$$

$$+ (-1)^{-S} W^{(l_2)}_{kqf_1f_2} [V^{(l_1)}_{i_1 i_2 f_3 k} + (-1)^{-S_1} W^{(l_1)}_{i_1 i_2 f_3 k}]) E^{-1}_{kqf_1f_2};$$

$$M^{(1)}_4 = [L_1][L_2] \sum_{n_k} \sum_{l_1 l_2 l_k x} (-1)^{l_{f1}+l_{f3}+l_1} [x]^2 \times$$

$$\times \begin{Bmatrix} l_{i1} & l_k & x \\ l_{f2} & l_{f3} & l_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_2 & l_{f1} & x \\ l_{f2} & l_{f3} & L_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & l_{i2} & l_{i1} \\ l_q & l_1 & l_k \\ L_2 & l_{f1} & x \end{Bmatrix} \times$$

$$\times \delta_{LL'} \delta_{M_L M_{L'}} \, (V^{(l_2)}_{kqf_3f_1} [B \cdot V^{(l_1)}_{ki_1 f_2 f_3} + (-1)^{-S} A \cdot W^{(l_1)}_{i_2 qf_1 k}] +$$

$$+ (-1)^{-S_1} B \cdot W^{(l_2)}_{ki_1 f_2 f_3} [V^{(l_1)}_{i_2 qf_1 k} + (-1)^{-S} W^{(l_1)}_{i_2 qf_1 k}]) E^{-1}_{kqf_3f_1};$$

$$M_5^{(1)} = [L_1][L_2]\sum_{n_k}\sum_{l_1 l_2 l_k x}(-1)^{L_1+l_{i1}+l_k+l_1+x}\times$$

$$\times\begin{Bmatrix} l_{f3} & l_{f1} & x \\ l_{f2} & L_2 & L_1 \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} l_{i1} & l_k & x \\ l_{f3} & l_{f1} & l_2 \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} L & l_{i2} & l_{i1} \\ l_q & l_1 & l_k \\ L_2 & l_{f2} & x \end{Bmatrix}\times$$

$$\times\delta_{LL'}\delta_{M_L M_{L'}}\,(V^{(l_2)}_{ki_1f_3f_1}[A\cdot V^{(l_1)}_{i_2qf_2k} + (-1)^{-S_1}B\cdot W^{(l_1)}_{i_2qf_2k}] +$$

$$+B\cdot W^{(l_2)}_{ki_1f_3f_1}[(-1)^{-S}V^{(l_1)}_{i_2qf_2k} + W^{(l_1)}_{i_2qf_2k}])E^{-1}_{ki_1f_3f_1};$$

$$M_6^{(1)} = [L_1][L_2]\sum_{n_k}\sum_{l_1 l_2 l_k}(-1)^{L_1+l_{f1}+l_{f3}+l_1}\times$$

$$\times\begin{Bmatrix} l_{i1} & l_k & L_1 \\ l_{f1} & l_{f2} & l_2 \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} L & l_{i2} & l_{i1} \\ l_q & l_1 & l_k \\ L_2 & l_{f3} & L_1 \end{Bmatrix}\delta_{LL'}\delta_{M_L M_{L'}}\times$$

$$\times((-1)^{-S}B\cdot V^{(l_2)}_{ki_1f_1f_2}[(-1)^{-S_1}V^{(l_1)}_{i_2qf_3k} + W^{(l_1)}_{i_2qf_2k}] +$$

$$+W^{(l_2)}_{ki_1f_1f_2}[(-1)^{-S}B\cdot V^{(l_1)}_{i_2qf_3k} + A\cdot W^{(l_1)}_{i_2qf_3k}])E^{-1}_{ki_1f_1f_2};$$

$$M_7^{(1)} = [L_1][L_2]\sum_{n_k}\sum_{l_1 l_2 l_k x}(-1)^{L+l_{f2}+l_q+l_1}[x]^2\times$$

$$\times\begin{Bmatrix} l_{f1} & l_{i2} & x \\ l_{f2} & l_2 & l_k \\ L_1 & l_{f3} & L_2 \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} l_{f1} & l_{i2} & x \\ l_1 & l_{i1} & l_k \\ l_q & L & L_2 \end{Bmatrix}\delta_{LL'}\delta_{M_L M_{L'}}\times$$

$$\times((-1)^{-S_1}B\cdot V^{(l_2)}_{ki_2f_2f_3}[(-1)^{-S}V^{(l_1)}_{qi_1f_1k} + W^{(l_1)}_{qi_1f_1k}] +$$

$$+W^{(l_2)}_{ki_2f_2f_3}[(-1)^{-S}B\cdot V^{(l_1)}_{qi_1f_1k} + A\cdot W^{(l_1)}_{qi_1f_1k}])E^{-1}_{ki_2f_2f_3};$$

$$M_8^{(1)} = [L_1][L_2]\sum_{n_k}\sum_{l_1 l_2 l_k x}(-1)^{L+L_1+l_{f2}+l_q+l_1+x}[x]^2\times$$

$$\times\begin{Bmatrix} L_2 & l_{f2} & x \\ l_{f1} & l_{f3} & L_1 \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} l_{f1} & l_{f3} & x \\ l_k & l_{i2} & l_2 \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} l_k & l_{i2} & x \\ L & l_1 & l_{i1} \end{Bmatrix}\times$$

$$\times\begin{Bmatrix} L & l_1 & x \\ l_{f2} & L_2 & l_q \end{Bmatrix}\delta_{LL'}\delta_{M_L M_{L'}}\,(B\cdot V^{(l_2)}_{ki_2f_3f_1}\begin{bmatrix} V^{(l_1)}_{qi_1f_2k} + \\ +(-1)^{-S}W^{(l_1)}_{qi_1f_2k} \end{bmatrix} +$$

$$+(-1)^{-S}W^{(l_2)}_{ki_2f_3f_1}[A\cdot V^{(l_1)}_{qi_1f_2k} + (-1)^{-S_1}B\cdot W^{(l_1)}_{qi_1f_2k}])E^{-1}_{ki_2f_3f_1};$$

$$M_9^{(1)} = [L_1][L_2]\sum_{n_k}\sum_{l_1 l_2 l_k}(-1)^{L+L_1+l_{f2}+l_q+l_1}\begin{Bmatrix} l_{i2} & l_k & L_1 \\ l_{f1} & l_{f2} & l_2 \end{Bmatrix}\times$$

$$\times\begin{Bmatrix} L_1 & l_1 & L \\ l_q & L_2 & l_{f3} \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} l_{i1} & l_{i2} & L \\ L_1 & l_1 & l_k \end{Bmatrix}\delta_{LL'}\delta_{M_L M_{L'}}\times$$

$$(A\cdot V^{(l_2)}_{ki_2f_1f_2}[V^{(l_1)}_{qi_1f_3k} + (-1)^{-S_1}W^{(l_1)}_{qi_1f_3k}] +$$

$$+B\cdot W^{(l_2)}_{ki_2f_1f_2}[(-1)^{-S_1}V^{(l_1)}_{qi_1f_3k} + W^{(l_1)}_{qi_1f_3k}])E^{-1}_{ki_2f_1f_2}.$$

Здесь $[a]=\sqrt{2a+1}$, $\begin{Bmatrix} a & b & c \\ d & e & f \end{Bmatrix}$ и $\begin{Bmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & k & l \end{Bmatrix}$ – 6*j*- и 9*j*-коэффициенты [20, 22], $V^{(l)}_{pqrs}$ и $W^{(l)}_{pqrs}$ – прямой и обменный приведенные матричные элементы, соответственно:

$$V^{(l)}_{pqrs} = [l_p][l_q][l_r][l_s]\times$$

$$\times\begin{pmatrix} l_p & l & l_r \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_q & l & l_s \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\left\langle pq\left|\frac{\rho_<^l}{\rho_>^{l+1}}\right|rs\right\rangle,$$

$$W^{(l)}_{pqrs} = [l]\sum_{\lambda}(-1)^{l+\lambda}\begin{Bmatrix} l_p & l_r & l \\ l_q & l_s & \lambda \end{Bmatrix}V^{(\lambda)}_{pqrs}.$$

Коэффициенты *A* и *B* являются результатом интегрирования по спиновым переменным и суммирования по проекциям спиновых моментов. Они равны:

$$A = (-1)^{S+S_2-1/2}[S]^{-1}[S_2]\times$$

$$\times\{1/2 \quad 1/2 \quad S\}\{S \quad S_2 \quad 1/2\}\delta_{SS_1}\delta_{SS'}\delta_{M_S M_{S'}},$$

$$B = (-1)^{S+S_1+S_2-1/2}[S_1][S_2]\begin{Bmatrix} 1/2 & 1/2 & S \\ S_2 & 1/2 & S_1 \end{Bmatrix}\delta_{SS'}\delta_{M_S M_{S'}}.$$

Угловые множители парциальных амплитуд содержат 3*nj*-коэффициенты и δ-символы Кронекера, а условия, при которых они отличны от нуля, и четность состояний определяют правила отбора для рассматриваемых переходов.

Заключение

Изложенная методика позволяет получать формульные выражения, пригодные для проведения расчетов вероятностей безызлучательных и радиационных переходов. На основе полученных формул устанавливаются правила отбора для исследуемых переходов. Конкретные вычисления проводятся с использованием достаточно широкого базиса одноэлектронных ВФ, включающего не только ВФ состояний, непосредственно участвующих в переходе, но и ВФ промежуточных состояний дискретного и непрерывного спектра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Becker U. et al. Near-threshold resonances enhancement of neon valence satellites studied with synchrotron radiation // Phys. Rev. Lett. – 1986. – V. 56. – № 11. – P. 1120–1123.
2. Schartner K.-H. et al. Observation of resonances in the Ar-3s photoionization cross section // Phys. Rev. Lett. – 1988. – V. 61. – № 24. – P. 2744–2747.
3. Schmoranzer H. et al. Manifestation of strongly delocalized atomic states in the 5s photoionization of xenon // Phys. Rev. Lett. – 1997. – V. 79. – № 23. – P. 4546–4549.
4. Lagutin B.M. et al. Photoionization of Ar and Ar-like ions near 3s-threshold // J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys. – 1999. – V. 32. – № 8. – P. 1795–1807.
5. Kilin V.A., Lazarev D.A., Lazarev Dm.A., Zelichenko V.M., Amusia M.Ya., Schartner K.-H., Ehresmann A., Schmoranzer H. Test of a q-fractional $V^{(N-q)}$ Hartree-Fock potential for the calculation of double photoionization cross sections of neon // J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys. – 2001. – V. 34. – № 20. – P. 3993–4001.
6. Амусья М.Я., Килин В.А., Ли И.С. Трехэлектронный Оже-распад в атомах // Оптика и спектроскопия. – 1985. – Т. 59. – № 20. – С. 261–264.

7. Килин В.А., Ли И.С. Двойной Оже-распад в рамках МТВ // Известия вузов. Физика. – 1989. – № 7. – С. 78–82.
8. Amusia M.Ya., Lee I.S., Kilin V.A. Double Auger decay in atoms: Probability and angular distribution // Phys. Rev. A. – 1992. – V. 45. – № 19. – P. 4576–4587.
9. Kilin V.A., Lee I.S. Participator-spectator-vacancy satellites in Auger spectra. Probabilities and angular distribution // Proc. of XXII European Group for Atomic Spectroscopy, Uppsala, Sweden, 1990. – P. 629–631.
10. Amusia M.Ya., Kilin V.A., Ehresmann A., Schmoranzer H., Schartner K.-H. Double-autoionization decay of resonantly excited single-electron state // J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys. – 1993. – V. 26. – № 7. – P. 1281–1300.
11. Kilin V.A., Ehresmann A., Schmoranzer H., Schartner K.-H. Indirect observation of new three electron Auger transitions by PIFS // Abstr. IV European Conference on Atomic and Molecular Physics, Riga, Latvia, 1992. – P. 167.
12. Kilin V.A., Kharlova A.N., Ehresmann A., Schmoranzer H., Schartner K.-H. Competition between non-correlative visible and correlative fluorescence transitions in KrIII // J. Phys. B.: Atom. Mol. Opt. Phys. – 1995. – V. 28. – № 22. – P. 4723–4732.
13. Ehresmann A., Kilin V.A., Chernysheva L.V., Schmoranzer H., Amusia M.Ya., Schartner K.-H. Three-electron radiative transitions // J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys. – 1993. – V. 26. – № 5. – P. L97–L102.
14. Kilin V.A., Lazarev D.A., Zelichenko V.M., Amusia M.Ya., Schmoranzer H. The single-photon double-ionization of Ne valence shells // Vestnik TGPU. – 1998. – № 6. – P. 26–34.
15. Kilin V.A., Lazarev D.A., Lazarev Dm.A., Amusia M.Ya., Schartner K.-H., Ehresmann A., Schmoranzer H. State-selective single-photon double ionization of Ne indicating singlet-triplet mixing of doubly excited LS states // J. Phys. B.: Atom. Mol. Opt. Phys. – 2000. – V. 33. – № 22. – P. 4989–5005.
16. Амусья М.Я. Атомный фотоэффект. – М.: Наука, 1987. – 270 с.
17. Займан Дж. Современная квантовая теория. – М.: Мир, 1971. – 288 с.
18. Маттук Р. Фейнмановские диаграммы в проблеме многих тел. – М.: Мир, 1969. – 366 с.
19. Джадд Б. Вторичное квантование и атомная спектроскопия. – М.: Мир, 1970. – 136 с.
20. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. – М.: Госиздательство физ.-мат. литературы, 1963. – 640 с.
21. Лазарев Д.А., Лазарев Дм.А., Килин В.А., Зеличенко В.М. Автоматизация работы с объектами квантовой теории углового момента // Вестник ТГПУ. – 1998. – № 6. – С. 34–40.
22. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. – Л.: Наука, 1975. – 438 с.

УДК 531:534.536.425